

MANUFACTURE OF PRINTED WIRING BOARD, ROUGHING LIQUID FOR USE THEREIN, AND PREPARATION OF ROUGHING LIQUID

Publication number: JP10209604

Publication date: 1998-08-07

Inventor: TANAKA ISAMU; ARAKAWA REIKO; YAMAGUCHI YOSHIHIDE; SUGIYAMA HISASHI; HAMAOKA NOBUO; HASHIMOTO SATORU; MURAMATSU YOSHINORI

Applicant: HITACHI LTD

Classification:

- International: C23F11/18; C23F11/14; C23F11/16; H05K3/06; H05K3/46; C23F11/10; C23F11/10; H05K3/06; H05K3/46; (IPC1-7): H05K3/06; C23F11/18; C23F11/14; C23F11/16; H05K3/46

- European:

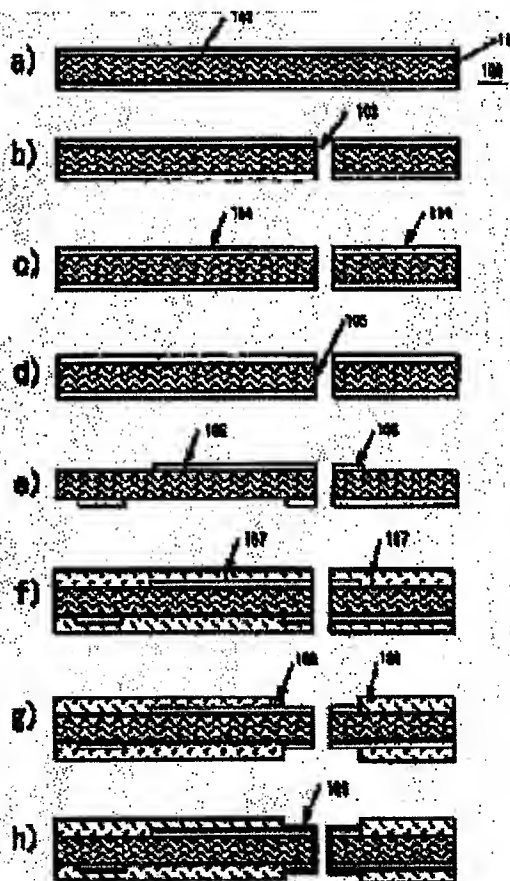
Application number: JP19970005933 19970117

Priority number(s): JP19970005933 19970117

Report a data error here

Abstract of JP10209604

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a printed wiring board, which enhances the adhesion between a conductor layer and a photosensitive film and allows the formation of fine wiring patterns, especially those having conductor width of $60\mu\text{m}$ or below, a roughing liquid for use therein, and a method for the preparation of the roughing liquid. **SOLUTION:** A photosensitive film (dry film resist) is stuck to a conductor layer 102 formed on an insulating board 101. The photosensitive film is exposed with a mask for wiring circuit formation in-between and developed to form a conductor pattern 106 on the substrate. Before the photosensitive film is stuck to the conductor layer 102 in the above-mentioned process, the surface of the conductor layer is treated in roughing liquid containing conductor corrosion inhibitor to form a roughed surface 104. If the roughing liquid contains persulfate, it is preferable that the liquid should be a solution with acidity of pH4 or below and treatment be performed at a solution temperature between room temperature and 40 deg.C. Further, it is preferable that copper or copper compound with copper concentration of 5-35g/liters should be dissolved in the roughing liquid for the further enhancement of adhesion.



(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 K 3/06

H 0 5 K 3/06

B

J

C 2 3 F 1/18

C 2 3 F 1/18

11/14

1 0 1

11/14

1 0 1

11/16

11/16

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-5933

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月17日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 田中 勇

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 荒川 玲子

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 山口 欣秀

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫

最終頁に続く

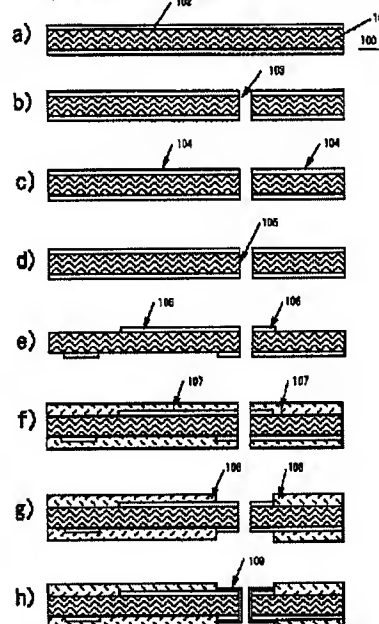
(54) 【発明の名称】 プリント配線基板の製造方法並びにそれに用いる粗化液及び粗化液の調製方法

(57) 【要約】

【課題】導体層と感光性フィルムとの密着性を高め、特に導体幅が60 μ m以下の微細配線パターンの形成が可能なプリント配線基板の製造方法並びにそれに用いる粗化液及び粗化液の調製方法を提供する。

【解決手段】絶縁基板101上に形成された導体層102上に感光性フィルム(ドライフィルムレジスト)を張り合わせて、配線回路形成用マスクを介して感光性フィルムを露光し、現像して基板上に導体パターン106を形成するに際し、感光性フィルムを導体層102上に張り合わせる前に、導体層表面を導体腐食抑制剤を含有する粗化液で処理して粗化面104を形成する。粗化液に過硫酸塩を含む場合には、pH4以下の酸性溶液とし、室温～40℃の溶液温度で処理することが望ましい。また、粗化液に銅濃度にして5～35g/リットルの銅もしくは銅化合物を溶解すると更に密着性が向上し好ましい。

(図1)



100...両面銅張り積層基板、101...基板(被覆板)
102...銅箔、103...真鍮孔
104...導体の粗化面、105...めっき敷媒
106...導体回路、107...絶縁層
108...絶縁層パターンニング、109...電気銅めっき層

【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁基板上に形成された導体層上に感光性フィルムを張り合わせ、配線パターン形成用マスクを介して感光性フィルムを露光し、現像して基板上に配線パターンを形成するプリント配線基板の製造工程において、導体層上に感光性フィルムを張り合わせる前工程として、導体層表面を導体腐食抑制剤を含有する粗化液で化学的に処理する表面粗化処理工程を有して成るプリント配線基板の製造方法。

【請求項2】上記表面粗化処理工程においては、粗化液に銅濃度にして5～35g/リットルの銅もしくは銅化合物を溶解した粗化液で処理する工程として成る請求項1記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項3】上記表面粗化処理工程においては、室温～40℃の溶液温度で処理する工程として成る請求項1もしくは2記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項4】上記導体腐食抑制剤を含有する粗化液を、過硫酸塩/銅腐食抑制剤系、過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系、硫酸/過酸化水素/銅腐食抑制剤系、塩化第二鉄/銅腐食抑制剤系、塩化第二銅/銅腐食抑制剤系、および塩化テトラアンミン銅/銅腐食抑制剤系のいずれか一つの水溶液で構成して成る請求項1乃至3の何れか一つに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項5】上記粗化液に過硫酸塩を含む場合には、粗化液をpH4以下の酸性溶液とし、室温～40℃の溶液温度で処理する工程として成る請求項1乃至4の何れか一つに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項6】上記粗化液中の導体腐食抑制剤の濃度を0.01～10g/リットルとして成る請求項1乃至4の何れか一つに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項7】上記導体腐食抑制剤を、2-メルカプトベンゾイミダゾール、6-アミノインダゾール、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン、2-メチルベンゾチアゾール、メラミン、2-N-n-ブチルメラミンの少なくとも1種で構成して成る請求項1乃至6の何れか一つに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項8】上記絶縁基板上に形成された導体層を、銅箔で構成して成る請求項1乃至7の何れか一つに記載のプリント配線基板の製造方法。

【請求項9】過硫酸塩/銅腐食抑制剤系、過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系、硫酸/過酸化水素/銅腐食抑制剤系、塩化第二鉄/銅腐食抑制剤系、塩化第二銅/銅腐食抑制剤系、および塩化テトラアンミン銅/銅腐食抑制剤系のいずれか一つの水溶液で構成すると共に、前記水溶液に銅濃度にして5～35g/リットルの銅もしくは銅化合物を溶解して成る銅を導体層とするプリント配線基板の導体層表面粗化処理用粗化液。

【請求項10】上記粗化液に過硫酸塩を含む場合には、pH4以下の酸性溶液として成る請求項9記載のプリン

ト配線基板の導体層表面粗化処理用粗化液。

【請求項11】過硫酸塩/銅腐食抑制剤系もしくは過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系からなるプリント配線基板の導体層表面粗化処理用粗化液の調製法であって、粗化液の建浴後、40～80℃で10分～5時間加熱すると共に、粗化液をpH4以下の酸性溶液とする粗化液の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線基板の製造に係わり、特に配線パターン形成時の導体粗化面を形成した導体と感光性フィルムとの密着性を高め、導体回路形成に好適なプリント配線基板の製造方法並びにそれに用いる粗化液及び粗化液の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線基板を製造するにあたり、銅張り積層板を用い、銅箔の表面に回路形成をおこなう必要がある。この回路形成は、銅箔の表面に一般にドライフィルムレジストと称されている感光性フィルムからなるエッチングレジストを、熱圧着により張り合わせ（ラミネート）、回路パターンが形成されたマスクを介して露光し、現像をおこなった後に、得られたレジストパターンをマスクとして銅エッチング液に浸漬することによっておこなわれる。そしてこのように銅箔の表面にエッチングレジストをラミネートする工程の前に、銅箔の表面を整面処理することがおこなわれている。

【0003】従来技術については、例えば特開平3-140483号公報に詳細に記載されおり、整面処理は銅箔の表面の酸化物などの不純物や汚れなどを除去すると共に銅箔の表面に微細な粗面を形成させるためにおこなわれるものであり、銅箔の表面へのエッチングレジストの密着性を高めるための処理である。

【0004】そしてこの銅箔の整面処理は、#300～#100程度の羽布ロールやブラシロールを使用した整面研磨機やスクラブ研磨機、センチュリー研磨機を用い、銅張り積層板の表面をこの羽布ロールやブラシロールや砥粒で機械的に研磨することによって行われるのが一般的である。この他、化学的な研磨方法としては、例えば特開平3-140483号公報に開示されているような方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このように羽布ロールやブラシロールなどを用いて機械的研磨で整面処理するにあたって、銅張り積層板の厚みが0.2mm以下程度の薄い板を用いた場合、薄い銅張り板は腰が弱く強度が低いために研磨時に銅張り板が曲がって羽布ロールやブラシロールに引っ掛かったりして、工程の途中でトラブルが多発するという問題があった。

【0006】また、このように銅張り板が薄いと羽布ロールやブラシロールによって銅張り板に付加される研磨

圧で基板変形したり不均一な研磨が行われるなどの問題があった。しかも羽布ロールによる研磨の場合には、羽布ロールを構成する不織布と Al_2O_3 や SiO_2 など研磨材の大きさのバラツキなどによって銅箔の表面に深い研磨傷が発生する等、不均一な凹凸面となって高ファインパターンで回路を形成することができなくなるという問題もあった。

【0007】一方、特開平3-140483号公報に記載されている化学的な研磨方法では、銅箔の表面形状が緩やかで、ドライフィルムレジストとの密着性が不足して、現像によるレジストのパターン形成時や、エッチングによる銅箔の回路形成時にドライフィルムレジストと銅箔間で剥離が生じ易く、 $60\mu m$ 幅以下の微細配線を歩留まり良く製造することが困難であった。すなわち、このような微細配線になると例えば線幅が局部的に狭くなったり、はなはだしくは断線に至るという問題もあった。

【0008】高ファインパターンで回路を形成する技術としては、パターン形成面に感光性レジスト液を塗布してレジストパターンを形成する方法がよく知られている。しかし、プリント配線基板のように大面積のパターンを形成には、この感光性レジスト液を塗布する方法よりもドライフィルムレジストを張り合わせる方が均一な膜厚のレジストパターンが得られ易く、しかもフィルムをパターン形成面に熱圧着するだけで済むので工程短縮が可能であるなど経済的にも優れている。したがって、パターン形成面に対するレジストの密着性さえ改善されればプリント配線基板の製造には、ドライフィルムレジストの使用が格段に優れている。

【0009】したがって、本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、従来の羽布ロールやブラシロールなどを用いた機械的研磨及び化学的な研磨の場合のような問題がなく、加えて、ドライフィルムレジストとの密着性を高め、特に導体幅が $60\mu m$ 以下の微細配線パターンの形成が可能なプリント配線基板の製造方法並びにそれに用いる粗化液及び粗化液の調製方法を提供することを目的としたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるプリント配線基板の製造方法は、銅張り積層板を用いて配線パターンを形成するに際し、銅箔上に感光性フィルム（ドライフィルムレジスト）を張り合わせる前工程として、銅箔表面を銅腐食抑制剤を含有した粗化液を作用させて表面に緻密、かつ複雑な凹凸形状を有する粗化表面を形成し、ドライフィルムレジストの密着性を格段に向上させることを特徴とするものである。

【0011】以下本発明を詳細に説明する。本発明者等は、配線パターン形成に際し銅箔とドライフィルムレジストとの密着性を高めるために種々実験検討した結果、導体層表面の粗化処理には導体腐食抑制剤を含有してな

る粗化液で銅箔を表面をエッチングすることが有効で、密着性が飛躍的に向上することを見出した。すなわち、この粗化処理により導体上に表面積の大きな複雑な形状をした粗化表面が作られ、この上形成したドライフィルムレジストが強固に密着する。

【0012】好ましい粗化液としては、例えば過硫酸塩／銅腐食抑制剤系、過硫酸塩／酸／銅腐食抑制剤系、硫酸／過酸化水素／銅腐食抑制剤系、塩化第二鉄／銅腐食抑制剤系、塩化第二銅／銅腐食抑制剤系、塩化テトラアンミン銅／銅腐食抑制剤系等が挙げられる。

【0013】いずれの粗化液も導体層をエッチングする粗化成分と導体層の表面に部分的に吸着して導体の腐食を部分的に抑制する成分（これを導体腐食抑制剤と云う）を有していることが特徴である。このような、粗化液中では導体腐食抑制剤が導体表面に部分的に吸着し、その吸着された部分の導体のエッチングを防ぐため、極めて複雑な粗化面が得られると推定される。

【0014】粗化液中の導体腐食抑制剤としては、導体層を構成する金属材料に適した腐食抑制剤を使用することであり、以下、導体として通常使用される銅の場合を例に説明すると、好ましい銅腐食抑制剤としては、例えばベンゾトリアゾール誘導体〔1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、4-*or* 5-メチルベンゾトリアゾール、4-*or* 5-アミノベンゾトリアゾールなど〕、チアゾール誘導体〔ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェニルチアゾールなど〕、イミダゾール誘導体〔イミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、2-エチル-5-メチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールなど〕、インダゾール類〔6-アミノインダゾール〕、メラミン誘導体〔メラミン、N, N'-ジアリルメラミン、2-N-n-ブチルメラミンなど〕、トリアジン誘導体〔2, 4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-s-トリアジンなど〕、ピリミジン誘導体〔ジアミノピリミジン、トリアミノピリミジン、テトラミノピリミジン、ジアミノメルカプトピリミジンなど〕、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、アルカンチオール類〔 $C_nH_{2n+1}SH$ 〕、アルキルアミン類〔メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミンなど〕、チオ尿素誘導体〔チオ尿素、1-フェニル-2-チオ尿素、エチレンチオ尿素など〕、エタノールチオール、ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどが挙げられる。

【0015】特に好ましくは、2-メルカプトベンゾイミダゾール、6-アミノインダゾール、2, 4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-s-トリアジン、2-メチルベンゾチアゾール、メラミン、2-N-n-ブチルメラミンである。

【0016】また、粗化液中の銅腐食抑制剤の濃度としては0.01~10g/リットル、好ましくは0.1~2g/リットルの範囲が良好である。

【0017】また、上記粗化液の中で過硫酸塩/銅腐食抑制剤系や過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系等の過硫酸塩を含む溶液を調製する場合には、建浴後40~80℃で10分~5時間程度加熱して、粗化液の水素イオン濃度pHを4以下、好ましくは0.5~4、更に好ましくは1.0~2.5の範囲にすると更に良好な複雑な形状をした粗化面の得られる粗化液を調製することができる。

【0018】さらにまた、過硫酸塩/銅腐食抑制剤系や過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系粗化液に銅または銅化合物、例えば硫酸銅等を銅濃度に換算して5~35g/リットル溶解すると、粗化面態が良好で、かつ、粗化液使用時のpH変動の少ない安定な粗化液が得られる。粗化液建浴後の加熱および銅を溶解することにより、銅箔は勿論のこと、絶縁層上に形成した電気銅めっき層の粗化も容易にできる。

【0019】なお、銅箔の表面粗化処理工程においては、室温~40℃の溶液温度で処理することが望ましい。

【0020】以上述べてきたように、銅箔に粗化処理を行うことにより微細配線が可能なプリント配線基板の製造が可能となる。導体層とドライフィルムレジストとの密着性を高めるために、本発明では導体腐食抑制剤を含有した粗化液で導体表面をエッチングする。これは粗化液中の導体腐食抑制剤が導体表面に部分的に吸着し、固有のエッチング速度が低下し、導体表面が不均一にエッチングされるため、導体上に表面積の大きな極めて複雑な形状をした粗化表面が得られるためと考えられる。

【0021】前述した従来の方法では、本発明で得られるような複雑な表面形状の粗化面は得られない。また、このような複雑な導体表面を形成することで、ドライフィルムレジストとの密着性を向上させ、レジストの現像工程や導体回路を形成するエッチング工程でのレジストの剥離を防止することで、微細配線を安定して形成することが可能となり、配線密度の高いプリント配線基板が製造できる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、図1および図2、図3に示した製造工程図にしたがって、本発明をさらに詳しく説明する。図1は、セミアディティブ法式、図2、図3は導体回路（配線パターン）形成工程と層間絶縁膜形成工程とを交互に複数回繰り返して積層する所謂ビルドアップ法式であり、これらを例に挙げて説明するが、この他のプリント配線板製造方式においても、微細な導体回路パターン形成に本発明は適用できる。

【0023】図1はセミアディティブ法式に関して、具体的には下記の（A）記載の工程を、またビルドアップ方式に関しては、下記の（B~E）記載の代表的な工程

を任意に組み合わせて、要求される導体回路層間に種々の接続構成がとれる多層配線基板が製造できる。

【0024】（A）工程：銅張り積層板100→貫通孔形成103→導体表面粗化104→めっき触媒付与105→エッチングレジスト→導体回路形成106→絶縁層形成（永久レジスト）107・パターンニング108→銅めっき109、もしくは銅張り積層板100→導体表面粗化104→めっき触媒付与105→エッチングレジスト→導体回路形成106→貫通孔形成103→絶縁層形成（永久レジスト）107・パターンニング108→銅めっき109。

【0025】（B）工程：銅張り積層板200→貫通孔形成203→導体表面粗化204→エッチングレジスト→導体回路形成205→絶縁層形成206・パターンニング207、もしくは銅張り積層板200→導体表面粗化204→エッチングレジスト→導体回路形成205→貫通孔形成203→絶縁層形成206・パターンニング207。

【0026】（C）工程：絶縁層粗化307→表面劣化層除去308、309→めっき触媒付与311→銅めっき312→導体表面粗化313→エッチングレジスト→導体回路形成314→絶縁層形成・パターンニング315。

【0027】（D）工程：銅張り積層板300→導体表面粗化303→エッチングレジスト→導体回路形成304→絶縁層形成・パターンニング315。

【0028】（E）工程：貫通孔形成310→絶縁層粗化307→表面劣化層除去309→めっき触媒付与311→銅めっき312→導体表面粗化313→エッチングレジスト→導体回路形成314→絶縁層形成・パターンニング315。

【0029】

【実施例】

<実施例1>この実施例は、上記（A）工程に従い2層（片面1層）の両面配線基板を製造した例について説明するものであり、以下、図1の断面工程図に従って順次説明する。

【0030】図1（a）工程：ガラスエポキシ積層板101の両面に銅箔102（35μm）を張り合わせた銅張り積層板を基板100として準備する。

図1（b）工程：基板100にドリルで貫通孔103をあける。

【0031】図1（c）工程：この基板の導体表面を過硫酸塩/銅腐食抑制剤系の粗化液で処理し、導体粗化面104を形成した。用いた粗化液および粗化条件は、次の通りである。

【0032】（1）粗化液の組成：過硫酸塩としてNa₂S₂O₈（200g/リットル）、銅腐食抑制剤としてメラミン（0.5g/リットル）を純水に溶解し、50℃、2時間加熱後、25℃に冷却する（粗化液のpH

1. 8)。

【0033】(2)粗化条件:液温25℃で50秒間スプレーエッチングする。

【0034】図1(d)工程:貫通孔内にめっき触媒105を塗布する。

図1(e)工程:基板両面にドライフィルムレジストを熱圧着によりラミネートし、この上に予め所定の回路パターンが形成されたネガマスクをあて露光、現像してレジストの抜きパターンを形成した。これをエッチングレジストとして銅箔をエッチングして導体回路106を形成した後レジストを除去した。

【0035】図1(f)工程:この基板上にスプレー塗布により絶縁層107を形成した。用いた絶縁樹脂は、エポキシアクリレート系感光性樹脂である。

図1(g)工程:上記の絶縁層106を80℃30分間乾燥し、図示されていない所定のマスクを介して露光し、溶剤現像を行って絶縁樹脂107を選択的にエッチングしてパターンニングする。

図1(h)工程:貫通孔部に電気銅めっき層109を30 μ m形成を形成した。このようにして、図1(i)に示したような両面配線基板を得た。

【0036】このような製造方法で作成したプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性(JISK5400-1979)、および得られた最小導体回路の幅(μ m)を測定し、その結果を表1に表示した。表中には後述する比較例の結果についても示した。

【0037】この表からも明らかなように、ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は420g/cmを示しており、比較例(最高のもので275g/cm)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は50 μ mを示しており、比較例(最小のもので75 μ m)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0038】<実施例2>上記実施例1と基本的には同一の製造方法で両面配線基板を製造した。ただし、粗化液としては実施例1の組成に硫酸銅を銅濃度として15g/リットル添加した。その結果を表1に示すが、ピール強度は586を示しており、実施例1(420)と対比して更に向上している。また、得られた最小導体回路幅は35を示しており、これも実施例1(50)と対比して優れており、粗化液への銅の添加の有効性が確認された。なお、銅の添加は硫酸銅に限らず、粗化液に溶解するその他の銅化合物もしくは銅金属を溶解しても同様の結果を得ることができる。

【0039】<実施例3>この実施例は、上記(B)工程と(C)工程とを組み合わせる両面合計4層(片面2層)の多層配線基板を製造した例について説明するものであり、以下、図2の断面工程図にしたがって順次説明する。

【0040】図2(a)工程:ガラスエポキシ積層板201の両面に銅箔202を張り合わせた銅張り積層板を基板200として準備する。

図2(b)工程:基板200にドリルで貫通孔203をあける。

【0041】図2(c)工程:この基板の導体表面を過硫酸塩/酸/銅腐食抑制剤系の粗化液で処理し、導体粗化面204を形成した。用いた粗化液および粗化条件は、次の通りである。

【0042】(1)粗化液の組成:過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (200g/リットル)、銅腐食抑制剤としてメラミン(1.0g/リットル)を水に溶解し、60℃で1時間加熱後25℃に冷却する(粗化液のpH2.0)。

(2)粗化条件:液温25℃で50秒間スプレーエッチングする。

【0043】図2(d)工程:次に、基板両面に図示されていないドライフィルムレジストを熱圧着によりラミネートし、この上に予め所定の回路パターンが形成されたネガマスクをあて露光、現像してレジストの抜きパターンを形成した。これをエッチングレジストとして銅箔をエッチングして導体回路205を形成した後レジストを除去した。

【0044】図2(e)工程:この基板上にスプレー塗布により絶縁層206を形成した。用いた絶縁樹脂は、エポキシアクリレート系感光性樹脂である。

【0045】図2(f)工程:上記の絶縁層206を80℃30分間乾燥し、2層目の導体回路形成に備えて、図示されていない所定のマスクを介して露光し、溶剤現像を行って絶縁樹脂206を選択的にエッチングしてパターンニング207し、電氣的接続に必要な下地導体回路205の所定領域を露出させ、さらに絶縁樹脂の膜質を高めるため150℃で30分間加熱した。

【0046】次いで、パターンニングされた上記絶縁樹脂層207の表面をアルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で粗化し、粗化面208を形成した。粗化工程で基板表面に付着した二酸化マンガン209を3%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液で溶解し、次に絶縁層表面に生じた劣化層210を界面活性剤の水溶液を用いて除去した。

【0047】図2(g)工程:次に、粗化面を活性化するため、めっき触媒液211に浸漬し、下地導電膜を無電解めっきで0.2 μ m形成した後、厚付け電気銅めっきを25 μ m施し、銅めっき層212を形成した。いずれも処理液は市販品を使用し、周知のめっき方法にて行ったものである。

【0048】図2(h)工程:再度図2(c)、図2(d)工程と同じ方法を繰り返す。すなわち、銅めっき層212表面を導体腐食抑制剤を含有する粗化液で粗化213し、この上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経て、導

体回路214を形成する。

【0049】図2(i)工程：最後に再度図2(e)工程を繰り返して、絶縁層(ソルダレジストとする)を形成してから、図2(f)工程と同様の方法でパターンニング215を行い接続に必要な導体回路214を露出させる。このようにして、図示したような2層積層構造の配線基板を得た。

【0050】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は520を示しており、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は45を示しており、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0051】<実施例4>この例は片面3層、両面合計6層の多層配線板を製造したものである。すなわち、実施例3で得られた配線板上に、さらに両面共に導体層と絶縁層とを1層ずつ積層したものである。その分だけパターン形成の繰り返し工程が増加した。先ず、実施例3の最終工程〔図2(i)工程〕の後に、図2(e)工程の絶縁層表面の粗化処理から図2(i)工程までを繰り返して、基本的には実施例3と同様の工程で処理した。

【0052】なお、材料および処理方法で実施例3と異なる点を工程順に述べると、以下の通りである。図2(c)、(h)の導体204、213の表面粗化工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を2-メルカプトベンゾイミダゾールに変更した。2-メルカプトベンゾイミダゾールの添加量は0.7g/リットルである。

【0053】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は537で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0054】<実施例5>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を2-N-n-ブチルメラミン(0.5g/リットル)に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルム

レジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0055】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は541で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0056】<実施例6>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を6-アミノインダゾール(0.5g/リットル)に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0057】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は468で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は45で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0058】<実施例7>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を6-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジン(0.2g/リットル)に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0059】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は420で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は50で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0060】<実施例8>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を2-メチルベンゾチアゾール(0.3g/リットル)に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の

幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0061】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は568で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は35で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0062】<実施例9>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の銅腐食抑制剤「メラミン」を2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン(1.2g/リットル)に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0063】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は520で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0064】<実施例10>実施例1と基本的に同一工程により片面1層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例1と異なる点は、以下の通りである。図1

(c)の導体層104の表面粗化処理工程において、粗化液中の主成分である「 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 」を $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ に変更した。このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度(g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅(μm)を測定し、その結果を表1に表示した。

【0065】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は515で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0066】<実施例11>この実施例は、上記工程Dと工程Eとを組み合わせる両面合計4層(片面2層背2積層)の多層配線板を製造した例について説明するものであり、以下図3の断面工程図に従って順次説明する。なお、この例も基本的には、実施例3に示した図2の各工程と同一である。ただし、貫通孔203を開けるタイミングと、処理方法の一部を変更している。

【0067】図3(a)工程:実施例3の図2(a)工程と同一工程で、ガラスエポキシ積層基板301の両面に銅箔を張り合わせた銅張り積層板を基板300として

準備する。

図3(b)工程:この基板の導体表面を過硫酸塩/腐食抑制剤系の粗化液で処理し、導体粗化面303を形成した。用いた粗化液および粗化条件は、次の通りである。

【0068】(1)粗化液の組成:過硫酸塩として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (200g/リットル)、銅腐食抑制剤として2-メルカプトベンゾチアゾール(0.5g/リットル)を純水に溶解し、70℃、20分間加熱後、25℃に冷却する(粗化液のpH2.5)。

(2)粗化条件:液温25℃で50秒間スプレーエッチングする。

【0069】図3(c)工程:次に、基板両面に図示されていないドライフィルムレジストを熱圧着によりラミネートし、この上に図示されていない予め所定の回路パターンが形成されたネガマスクをあて露光、現像してレジストの抜きパターンを形成した。これをエッチングレジストとして銅箔をエッチングして導体回路304を形成した後レジストを除去した。

【0070】図3(d)工程:この基板の上にスプレー塗布により絶縁層305を形成した。用いた絶縁樹脂は、エポキシアクリレート系感光性樹脂である。

【0071】図3(e)工程:上記の絶縁層305を80℃30分間乾燥し、2層目の導体回路形成に備えて、図示されていない所定のマスクを介して露光し、溶剤現像を行って絶縁樹脂305を選択的にエッチングしてパターンニング306し、電気的接続に必要な下地導体回路304の所定領域を露出させ、さらに絶縁樹脂の膜質を高めるため150℃で30分間加熱した。

【0072】次いで、パターンニングされた上記絶縁樹脂層306の表面をアルカリ性の過マンガン酸塩の水溶液で粗化し、粗化面307を形成した。粗化工程で基板表面に付着した二酸化マンガン308を3%塩酸ヒドロキシルアミン水溶液で溶解し、次に絶縁層表面に生じた劣化層309を界面活性剤の水溶液を用いて除去した。

【0073】図3(f)工程:実施例3の図2(b)に該当する工程で、基板300のスルーホール形成領域にドリルで貫通孔310をあける。

【0074】図3(g)工程:次に、粗化面を活性化するため、めっき触媒液311に浸漬し、下地導電膜を無電解めっきで0.2 μm 形成した後、厚付け電気銅めっきを25 μm 施し、銅めっき層312を形成した。いずれも処理液は市販品を使用し、周知のめっき方法にて行ったものである。

【0075】図3(h)工程:再度図3(b)、図3(c)工程と同じ方法を繰り返す。すなわち、銅めっき層312表面を前述の銅腐食抑制剤を含有する粗化液で粗化処理313し、この上にエッチングレジストを形成し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経て、導体回路314を形成する。

【0076】図3(i)工程:最後に図3(d)工程を

繰返し、絶縁層（ソルダレジストとする）を形成してから、パターニング315を行い接続に必要な導体回路を露出させる。このようにして、図示したような2層積層構造の配線基板を得た。

【0077】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度（g/cm）、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅（ μm ）を測定し、その結果を表1に表示した。

【0078】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は535で、比較例（最高のもので275）と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例（最小のもので75）と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0079】＜実施例12＞この実施例は、実施例4と同様に片面3層、両面合計6層の積層体から構成される多層配線基板の製造例を示したものであるが、ドリルにより貫通孔を形成する工程のタイミングが異なっている。実施例11に示した図3の工程に比較的類似しているので、以下、図3を引用して説明する。

【0080】まず、図3（a）～図3（d）工程までは、実施例11と同様に処理する。次に図3（f）のドリルによる貫通孔の形成工程と、図3（e）工程の絶縁樹脂層306のパターン形成からその表面粗化処理307、308、309までの工程を入れ換え、先に図3（f）工程のドリルによる貫通孔形成を行ない、その後に図3（e）の工程〔図2（f）に該当する工程〕を実施する。以後の工程は、実施例11の図3（g）～図3（i）工程と同一である。

【0081】このようにして片面2層の積層構造を得た後、さらに図3（e）工程における絶縁樹脂層の表面粗化処理、および図3（g）～図3（i）工程を繰返すことにより、片面3層、両面合計6層構造の配線基板を得た。

【0082】ただし、導体層304、311の表面粗化処理工程における粗化液および処理条件は実施例11の場合と異なり、以下のようにした。過硫酸塩として（ NH_4 ）₂S₂O₈（200g/リットル）、酸として98% H₂SO₄1ミリリットル/リットル）、銅腐食抑制剤として2-メチルベンゾチアゾール（0.5g/リットル）：液温25℃で60秒スプレーエッチングした。

【0083】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度（g/cm）、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅（ μm ）を測定し、その結果を表1に表示した。

【0084】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は503で、比較例（最高のもので275）と対比して向上している。また、得られた最

小導体回路幅は40で、比較例（最小のもので75）と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0085】＜実施例13＞実施例11と基本的に同一工程により、片面2層、両面合計4層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例10と異なる点は以下の通りである。

【0086】図3（b）（h）工程の導体層の表面粗化処理工程303、313における粗化液および処理条件は実施例10の場合と異なり、以下のようにした。

（1）粗化液：98% H₂SO₄（120ミリリットル/リットル）、35% H₂O₂（80ミリリットル/リットル）、2-メルカプトベンゾイミダゾール（0.5g/リットル）の水溶液。

（2）化条件：液温30℃で60秒間スプレーエッチング。

【0087】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度（g/cm）、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅（ μm ）を測定し、その結果を表1に表示した。

【0088】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は546で、比較例（最高のもので275）と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例（最小のもので75）と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0089】＜実施例14＞実施例11と基本的に同一工程により、片面2層、両面合計4層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例11と異なる点は以下の通りである。

【0090】図3（b）、図3（h）工程の導体層の表面粗化処理工程303、313における粗化液および処理条件は実施例10の場合と異なり、以下のようにした。

（1）粗化液：FeCl₃（370g/リットル）、メラミン（0.5g/リットル）の水溶液。

【0091】（2）粗化条件：液温25℃で50秒間スプレーエッチング。

【0092】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度（g/cm）、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅（ μm ）を測定し、その結果を表1に表示した。

【0093】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は428で、比較例（最高のもので275）と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は50で、比較例（最小のもので75）と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0094】＜実施例15＞実施例11と基本的に同一工程により、片面2層、両面合計4層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例11と異なる点は以下の通りである。

【0095】図3(b)、図3(h)工程の導体層の表面粗化処理工程303、313における粗化液および処理条件は実施例11の場合と異なり、以下のようにした。

(1) 粗化液： CuCl_2 (250 g/リットル)、36% HCl (130ミリリットル/リットル)、6-アミノインダゾール (0.5 g/リットル) の水溶液。

(2) 粗化条件：液温25℃で50秒間スプレーエッチング。

【0096】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度 (g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅 (μm) を測定し、その結果を表1に表示した。

【0097】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は571で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は35で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0098】＜実施例16＞実施例11と基本的に同一工程により、片面2層、両面合計4層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例11と異なる点は以下の通りである。

【0099】図3(b)、図3(h)工程の導体層の表面粗化処理工程303、313における粗化液および処理条件は実施例11の場合と異なり、以下のようにした。

(1) 粗化液： $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ (450 g/リットル)、 NH_4Cl (100 g/リットル)、28%アンモニア水 (5ミリリットル/リットル)、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン (0.5 g/リットル) の水溶液。

(2) 粗化条件：液温25℃で50秒間スプレーエッチング。

【0100】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度 (g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅 (μm) を測定し、その結果を表1に表示した。

【0101】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は511で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0102】＜実施例17＞実施例11と基本的に同一工程により、片面2層、両面合計4層の両面配線基板を製造した。この実施例で実施例11と異なる点は以下の通りである。

【0103】図3(b)、図3(h)工程の導体層の表面粗化処理工程303、313における粗化液および処理条件は実施例11の場合と異なり、以下のようにした。

(1) 粗化液： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (200 g/リットル)、98% H_2SO_4 (1ミリリットル/リットル)、2,4-ジアミノ-6-フェニルトリアジン (2.0 g/リットル) の水溶液。

(2) 粗化条件：液温40℃の粗化槽に浸漬、エアブロー攪拌・揺動により60秒間エッチングする。

【0104】このような方法で造られたプリント配線基板のめっき銅箔上でのセロテープのピール強度 (g/cm)、ドライフィルムレジストとの密着性、および得られた最小導体回路の幅 (μm) を測定し、その結果を表1に表示した。

【0105】ドライフィルムレジストと強固に密着し、本実施例のピール強度は507で、比較例(最高のもので275)と対比して向上している。また、得られた最小導体回路幅は40で、比較例(最小のもので75)と対比して優れており、微細配線可能なプリント配線基板が実現された。

【0106】＜比較例1＞この例は、実施例1の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図1(b)工程〕を省略して製造したものであり、その結果を表1に表示した。銅箔102とドライフィルムレジストとの密着性が悪く、ピール強度は145と劣り、また、ラインの欠損等を生じないで形成できた最小導体幅も110 μm と劣っていた。

【0107】＜比較例2＞この例は、実施例3の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図2(b)工程〕を機械的研磨法のスクラブ研磨に変えて製造したものであり、その結果を表1に表示した。銅箔202とドライフィルムレジストとの密着性が悪く、ピール強度は237と劣り、また、ラインの欠損等を生じないで形成できた最小導体幅も80 μm と劣っていた。

【0108】＜比較例3＞この例は、実施例13の各工程の中で導体表面の粗化処理工程〔図3(b)、図3(h)〕で粗化液中の銅腐食抑制剤を削除(無添加)して製造したものであり、その結果を表1に表示した。銅箔302とドライフィルムレジストとの密着性が悪く、ピール強度は275と劣り、また、ラインの欠損等を生じないで形成できた最小導体幅も75 μm と劣っていた。

【0109】

【表1】

〈表1〉

ピール強度と導体幅とドライフィルム密着性

実施例	ピール強度	導体幅	ドライフィルム密着性
1	420	50	100/100
2	586	35	100/100
3	520	45	100/100
4	537	40	100/100
5	541	40	100/100
6	468	45	100/100
7	420	50	100/100
8	568	35	100/100
9	520	40	100/100
10	515	40	100/100
11	535	40	100/100
12	503	40	100/100
13	546	40	100/100
14	428	50	100/100
15	571	35	100/100
16	511	40	100/100
17	507	40	100/100
比較例1	145	110	0/100
比較例2	237	80	26/100
比較例3	275	75	18/100

【0110】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち、配線基板の製造において、銅箔とドライフィルムレジストとの密着性が優れ、線幅60 μ m以下の微細配線パターンを容易に製造することができ、産業上に寄与する効果は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例となる配線基板の製造工程を示す断面工程図。

【図2】本発明の他の実施例となる配線基板の製造工程を示す断面工程図。

【図3】本発明の他の実施例となる配線基板の製造工程を示す断面工程図。

【符号の説明】

100…両面銅張り積層基板、

101…基板（積層板）、

102…銅箔、

103…貫通孔、

104…導体の粗化面、

105…めっき触媒、

106…導体回路、

107…絶縁層、

108…絶縁層パターンニング、

200…両面銅張り積層基板、

201…基板（積層板）、

202…銅箔、

203…貫通孔、

204…導体の粗化面、

205…導体回路、

206…絶縁層、

207…絶縁層パターンニング、

208…絶縁層の粗化、

209…二酸化マンガン（除去）、

210…劣化層（除去）、

211…めっき触媒、

212…銅めっき

213…導体の粗化面、

214…導体回路、

215…絶縁層パターンニング、

300…両面銅張り積層基板、

301…基板（積層板）、

302…銅箔、

303…導体の粗化面、

304…導体回路、

305…絶縁層、

306…絶縁層パターンニング、

307…絶縁層の粗化、

308…二酸化マンガン（除去）

309…劣化層（除去）、

310…貫通孔

311…めっき触媒、

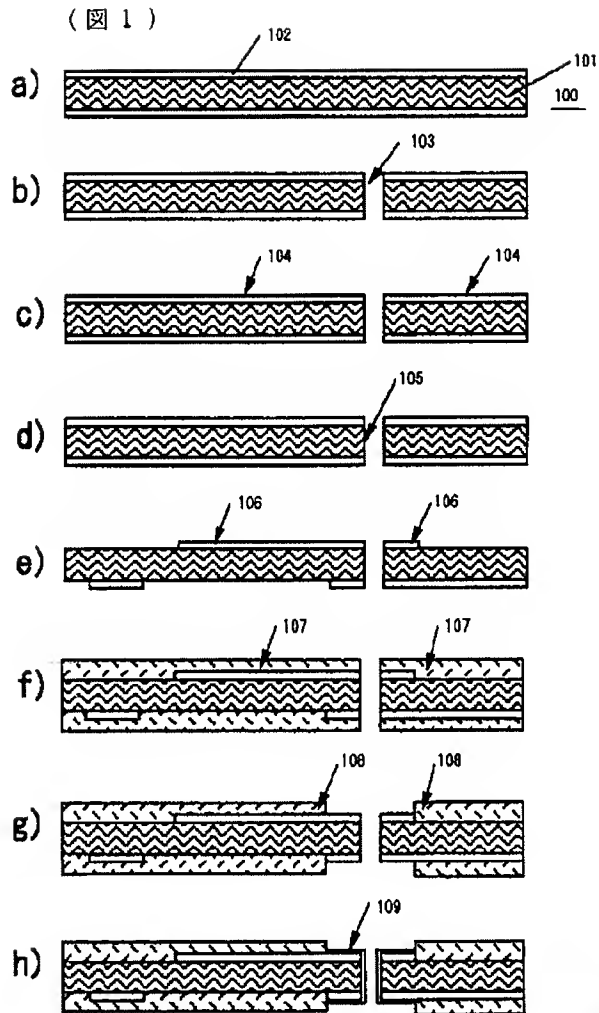
312…銅めっき

313…導体の粗化面、

314…導体回路、

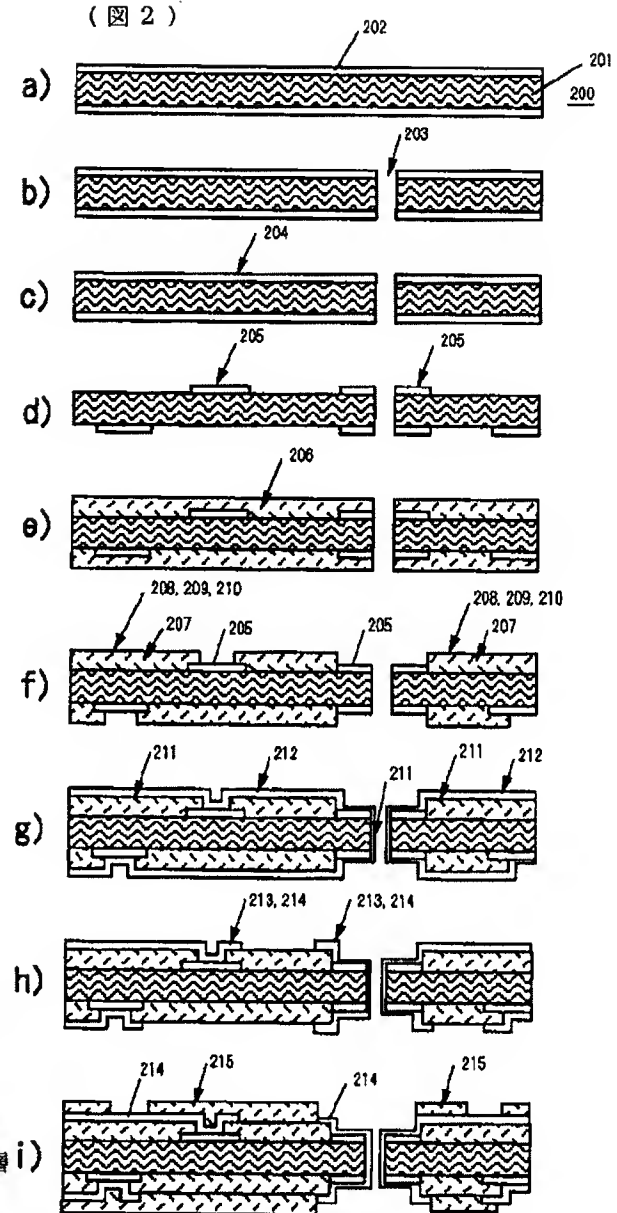
315…絶縁層パターンニング。

【図1】

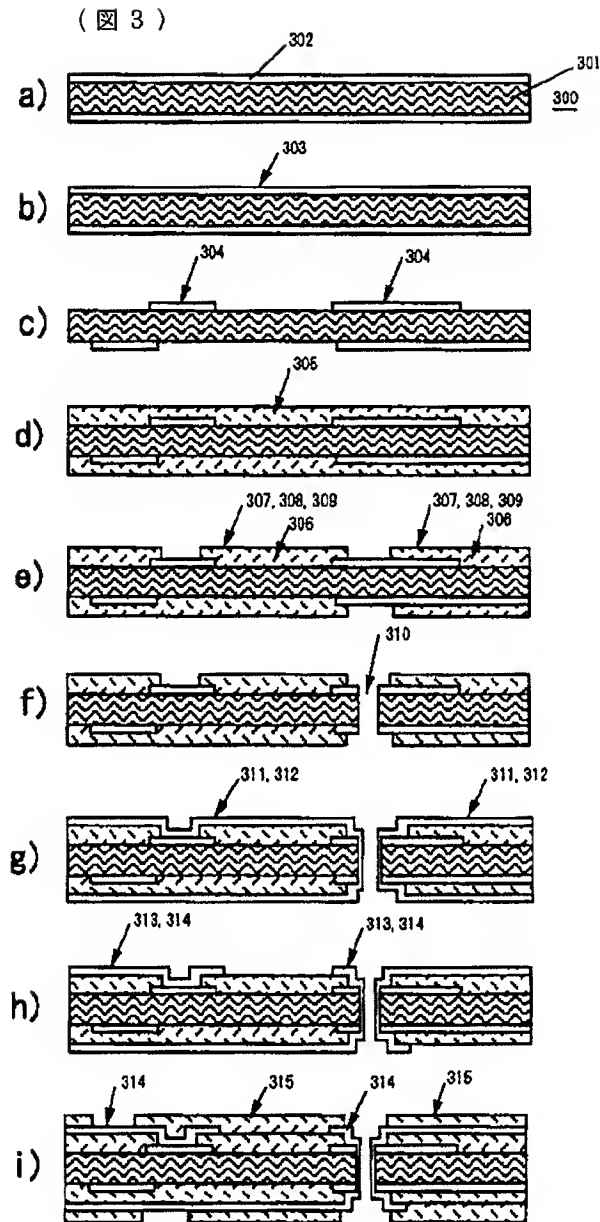


- 100...両面銅張り積層基板、101...基板(積層板)
 102...銅箔、103...貫通孔
 104...導体の粗化面、105...めっき触媒
 106...導体回路、107...絶縁層
 108...絶縁層パターニング、109...電気銅めっき層i)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H05K 3/46

識別記号

F I

H05K 3/46

E

(72)発明者 杉山 寿

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 浜岡 伸夫

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株
式会社日立製作所情報通信事業部内

(72)発明者 橋本 悟

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株
式会社日立製作所情報通信事業部内

(72)発明者 村松 善徳

神奈川県横浜市戸塚区戸塚町216番地 株
式会社日立製作所情報通信事業部内